

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-187780
(P2001-187780A)

(43)公開日 平成13年7月10日(2001.7.10)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード(参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 4 H 0 0 6
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-374981

(22)出願日 平成11年12月28日(1999.12.28)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

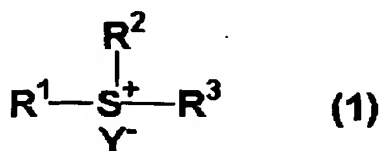
(54)【発明の名称】 オキソアルキル基を有するスルホニウム塩化合物、レジスト組成物、およびそれを用いたパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は130nm以上220nm以下の遠紫外光を用いたリソグラフィ用のフォトレジスト組成物において露光光に対し透明性が高く、感度の良い光酸発生剤を提供することを課題とする。

【解決手段】 下記の一般式(1)で表されるスルホニウム塩化合物を光酸発生剤として用いることにより解決される。

【化1】

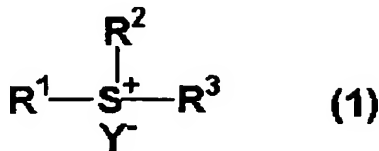


(但し、R¹、R²は各々独立してオキソ基を有する直鎖状、分岐状あるいは単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、R³は直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、Y⁻は対イオンを表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で表されるスルホニウム塩化合物。

【化1】



(但し、 R^1 、 R^2 は各々独立してオキシ基を有する直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 R^3 は直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 Y^- は対イオンである。)

【請求項2】 前記一般式(1)において R^1 、 R^2 は β 位に独立してオキシ基を有する炭素数3~8の直鎖状、分岐状アルキル基または炭素数5~10の単環式、あるいは炭素数7~12の橋かけ環式アルキル基であり、 R^3 は炭素数3~10の直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 Y^- は対イオンである請求項1記載のスルホニウム塩化合物。

【請求項3】 前記 Y^- で表される対イオンが Z-SO_3^- または BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- である対イオンであり、対イオン Z-SO_3^- において、 Z は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n は1~8)、アルキル基、アルキル置換又は無置換の芳香族基である請求項1又は2に記載のスルホニウム塩化合物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項に記載のスルホニウム塩化合物をフォトレジスト組成物の全固形分100重量部に対して0.1~40重量部含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1~3のいずれか一項に記載のスルホニウム塩化合物をフォトレジスト組成物の全固形分100重量部に対して0.1~40重量部含有することを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項6】 基板上に請求項4又は5に記載のフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、130nm~220nmの波長の露光光で露光及び現像過程を行ないパターンニングをおこなうことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 前記露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【請求項8】 前記露光光がF₂エキシマレーザ光であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ArFエキシマレーザ光及びF₂エキシマレーザ光に代表される波長が130nm以上220nm以下の遠紫外線を露光光とするリソグラフィ用レジスト光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩化合物に関するものである。また、この光酸発生剤を含むフォトレジスト組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種半導体デバイスはより一層の高密度、高集積化がすすめられている。そのため、微細回路パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、リソグラフィ光源の短波長がある。そのため、256Mビット~1Gビット(加工寸法が0.25 μm ~0.15 μm)DRAMの量産プロセスには、これまでのi線(波長=365nm)に変わり、より短波長のKrFエキシマレーザ(波長=248nm)が使用されている。また、さらに微細な加工技術を必要とする4Gビット(加工寸法が0.15 μm 以下)以上の集積度を持つDRAMの製造には、さらに短波長の光源が必要とされており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂エキシマレーザ(波長=157nm)を用いたフォトリソグラフィの利用が有効であると考えられている。特にArFエキシマレーザリソグラフィは現在、次世代のリソグラフィ技術として盛んに研究されている[武智ら、ジャーナル・オブ・フォトリソマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)、R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトリソマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻(4号)、623頁~636頁(1995年)、および9巻(3号)、465頁~474頁(1996年)]。ArFエキシマレーザリソグラフィは、KrFエキシマレーザリソグラフィの次の微細化光技術候補として有力である。

【0003】ArF、F₂エキシマレーザリソグラフィ用レジストには、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、高価なレンズが必要であること、さらにそのレンズがレーザによりダメージを受けやすいことから、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求も高い。

【0004】このような条件を満たすフォトレジストとして、感光剤である光酸発生剤を利用する化学増幅型レジストが良く知られている。

【0005】化学増幅型レジストの特徴は、光照射により含有成分である光酸発生剤から発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジストのベース樹脂等に対し酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。化学増幅型レジストの代表的な例としては、特公平2-27660号公報に記載されているトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートとポリ(p-terter

プトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストがある。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発は必須となっている。

【0006】化学増幅型レジスト用の光酸発生剤の例としては、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry)、43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているトリフェニルスルホニウム塩誘導体、特公平7-28237号公報で開示されたシクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート等のアルキルスルホニウム塩誘導体、ジャーナル・オブ・ザ・ポリマー・サイエンス (Journal of the Polymer Science)、56巻、383頁～395頁(1976年)に記載されているジフェニルヨードニウム塩誘導体、スクシンイミド誘導体等がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ArFエキシマレーザ光に代表される短波長露光光源を用いたリソグラフィ用レジストの重要な技術課題は、露光光に対するレジストの透明性を向上すること及び露光光に対してレジストを高感度とすることである。これは透明性の悪いレジストは解像性が悪いこと及びレジストの露光時間を短縮することでレンズ寿命、ガス寿命を向上するためである。

【0008】ポジ型の化学増幅型レジストは(1)光酸発生剤、(2)酸分解性基を有するベース樹脂、(3)溶媒の、少なくとも3種類の物質から構成される。

【0009】ネガ型の化学増幅型レジストは2種類に大別され、(1)光酸発生剤、(2)架橋剤と反応するベース樹脂、(3)架橋剤及び(4)溶媒、の少なくとも4種類の物質から構成されるもの、又は、(1)光酸発生剤、(2)架橋性基を有するベース樹脂、(3)溶媒、の少なくとも3種類の物質から構成されるものがある。

【0010】本発明は、化学増幅型レジストの構成要素である、露光光照射により酸を発生する光酸発生剤に関するものである。

【0011】現在ArFエキシマレーザリソグラフィに最もよく用いられている光酸発生剤は、スルホニウム塩化合物である。そのなかでもトリフェニルスルホニウム塩化合物が最も良く用いられている[例えば、野崎ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 10巻、4号、545～550頁(1997年)、あるいはYamachikaら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 12巻、4

号、553～560頁(1999年)]。しかし、トリフェニルスルホニウム塩化合物は、ベンゼン環を持っており、220nm以下の光を強く吸収するため、これを光酸発生剤として用い220nm以下の波長で露光を行なうと、レジストの透明性が低下するという問題点がある[例えば、内藤卓也、第8回光反応・電子材料研究会講座、講演要旨集、16～18頁、(1999年)]。一方、アルキルスルホニウム塩化合物は、ベンゼン環を持たないためにArFエキシマレーザ光に対し高い透明性を有することが知られている。しかしながら、アルキルスルホニウム塩化合物は、ArFエキシマレーザに対して感度が低いという欠点がある[SPIEプロシーディング (Proceeding of SPIE)、2438巻、433～444頁(1995)]。そのため、透明性と感度を兼ね備えたスルホニウム塩化合物が切望されていた。

【0012】本発明の課題は、ArFエキシマレーザ光等の次世代の露光光に対して高い透明性と高い感度を兼ね備えたスルホニウム塩化合物を作成することである。

【0013】

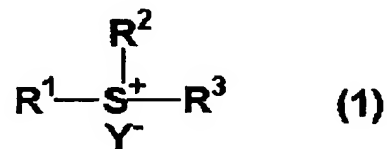
【課題を解決するための手段】発明者は鋭意研究の結果、以下に開示する新規な構造のアルキルスルホニウム塩化合物が光酸発生剤として非常に有用であることを明らかにした。

【0014】さらに、本発明のアルキルスルホニウム塩化合物を光酸発生剤とするフォトレジスト組成物はArFエキシマレーザ光に対し高い透明性と高い感度を兼ね備えていることが明らかとなった。

【0015】本発明のスルホニウム塩化合物は、下記一般式(1)で表される。

【0016】

【化2】



(但し、 R^1 、 R^2 は各々独立してオキシ基を有する直鎖状、分岐状あるいは単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 R^3 は直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 Y^- は対イオンである。)

本発明の最大の特徴は R^1 、 R^2 がそれぞれ1個ずつオキシ基を有することであり、この二つのオキシ基により、220nm以下の露光光に対する感度を増加している。一方、この範囲の光に対する透明性を向上するために分子よりベンゼン環を除いた。これにより、220nm以下の露光光に対しても十分に透明で、かつ、感度のよい酸発生剤を得ることができた。

【0017】より詳しく、本発明の光酸発生剤の構造について見る。

【0018】前記一般式(1)において R^1 、 R^2 は β 位に独立してオキソ基を有する炭素数3~8の直鎖状、分岐状アルキル基または炭素数5~10の単環式、あるいは炭素数7~12の橋かけ環式アルキル基であり、 R^3 は炭素数3~10の直鎖状、分岐状、単環式、あるいは橋かけ環式アルキル基、 Y^- は対イオンである。

【0019】 R^1 、 R^2 は具体的には、2-オキソ-プロピル基、2-オキソ-ブチル基、2-オキソ-3-メチル-ブチル基、2-オキソ-ペンチル基、2-オキソ-3-メチル-ペンチル基、2-オキソ-4-メチル-ペンチル基、2-オキソ-3-エチル-ペンチル基、2-オキソ-ヘキシル基、2-オキソ-3-メチル-ヘキシル基、2-オキソ-4-メチル-ヘキシル基、2-オキソ-5-メチル-ヘキシル基、2-オキソ-3-エチル-ヘキシル基、2-オキソ-4-エチル-ヘキシル基、2-オキソ-ヘプチル基、2-オキソ-3-メチル-ヘプチル基、2-オキソ-4-メチル-ヘプチル基、2-オキソ-5-メチル-ヘプチル基、2-オキソ-6-メチル-ヘプチル基、2-オキソ-3-エチル-ヘプチル基、2-オキソ-4-エチル-ヘプチル基、2-オキソ-5-エチル-ヘプチル基、2-オキソ-3-プロピル-ヘプチル基、2-オキソ-4-プロピル-ヘプチル基、2-オキソ-オクチル基、2-オキソ-3-メチル-オクチル基、2-オキソ-4-メチル-オクチル基、2-オキソ-5-メチル-オクチル基、2-オキソ-6-メチル-オクチル基、2-オキソ-7-メチル-オクチル基、2-オキソ-3-エチル-オクチル基、2-オキソ-4-エチル-オクチル基、2-オキソ-5-エチル-オクチル基などを表す。

【0020】又は、 R^1 、 R^2 は単環式アルキル基でもよく、具体的には、2-オキソ-シクロペンチル基、2-オキソ-シクロヘキシル基、2-オキソ-シクロヘプチル基、2-オキソ-シクロプロピルメチル基、2-オキソ-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などを表す。

【0021】又は、 R^1 、 R^2 は橋かけ環式アルキル基でもよく、具体的には2-オキソ-ノルボルニル基、2-オキソ-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-シクロ-オキソテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、2-オキソ-ボルニル基などを表す。

【0022】また、 R^3 は炭素数3~10の直鎖状、分岐状あるいは単環式のアルキル基であり、より具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基などを表す。また、 R^3 は橋かけ環式アルキル基でもよく、より具体的にはシクロヘキシルメチル基ノルカラニル基(ビシクロ[5.1.0]ヘプチル基)、ノルピナニル基(ビシクロ[3.1.0]ヘプチル基)、ノルボルニル基(ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基)、アダマンチル基、ビシクロ[2.2.2]オク

チル基、ビシクロ[3.2.1]オクチル基、トリシクロ[2.2.1.0]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、カラニル基、ピナニル基、ボルニル基等でもよい。

【0023】また、 Y^- で表される対イオンは $Z-SO_3^-$ または BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- であつてもよい。対イオン $Z-SO_3^-$ において、 Z は C_nF_{2n+1} (n は1~8)、アルキル基、アルキル置換又は無置換の芳香族基を表すスルホニウム塩である。

【0024】より具体的には、 BF_4^- (テトラフルオロボラートイオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセナートイオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモナートイオン)、 PF_6^- (ヘキサフルオロホスファートイオン)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホナートイオン)、 $C_4F_9SO_3^-$ (トリフルオロメタンスルホナートイオン)、 $CH_3SO_3^-$ (メタンスルホナートイオン)、 ClO_4^- (過塩素酸イオン)、 Br^- (臭素イオン)、 Cl^- (塩素イオン)、あるいは I^- (沃素イオン)等である。

【0025】ただ、半導体プロセスにおいて、光酸発生物質に由来する汚染の発生、及びレジストパターン作製工程のポストエクスポージャーバーク(post exposure bake:以下PEBと言う。)処理において、光酸発生剤から放出されたプロトン酸がレジストから飛散・消失して汚染を発生することを考慮すると、これらの対イオンのうち BF_4^- (テトラフルオロボラートイオン)、 AsF_6^- (ヘキサフルオロアルセナートイオン)、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモナートイオン)、 PF_6^- (ヘキサフルオロホスファートイオン)等の、半導体プロセスで不純物として用いられる元素を含む物質を選択することは避けたほうが良い。

【0026】本発明は、前記のスルホニウム塩をフォトレジスト組成物の全固形分100重量部に対して0.1~40重量部含有することを特徴とするネガ型フォトレジスト組成物を提供する。また、前記のスルホニウム塩をフォトレジスト組成物の全固形分100重量部に対して0.1~40重量部含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【0027】また、本発明は、基板上に前記フォトレジスト組成物を使用して薄膜を形成し130nm~220nmの波長の光で露光及び現像過程を行いパターンニングをおこなうことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0028】また、本発明は前記露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法を提供する。また、前記露光光がF₂エキシマレーザ光であることを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)で表されるスルホニウム塩化合物は、例えばジャーナル・オブ・ジ

・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society) 108巻(7号), 1579頁～1585頁(1986年)に記載されているスルホニウム塩に関するデー・エヌ・ケビール(D. N. Kevill)らの方法を応用して製造出来る。

【0030】

【化3】



(式中 R^1 、 R^2 は前記に同じ)

【0031】

【化4】



(式中 R^1 、 R^3 は前記に同じ)

【0032】

【化5】



(式中 R^2 、 R^3 は前記に同じ)

【0033】

【化6】



(式中 R^1 は前記に同じ、Wは沃素、臭素等のハロゲン原子)

【0034】

【化7】



(式中 R^2 、Wは前記に同じ)

【0035】

【化8】



(式中 R^3 、Wは前記に同じ)

(2)、(3)、(4)で表されるスルフィド誘導体の例えばニトロメタン溶液に一般式(5)または(6)または(7)で表されるハロゲン化アルキルを過剰量(スルフィド誘導体のスルフィド単位に対し2～100倍モル(より好ましくは5～20倍モル))加え室温で0.5～5時間(好ましくは1～2時間)反応させる。その後、スルフィド誘導体のスルフィド単位に対し等モル量の有機酸金属塩をニトロメタンに溶解した溶液を添加後、さらに室温～50℃で3～24時間反応させる。その後、不溶な金属塩を濾別し、濾液を濃縮後、多量のジエチルエーテルなどの貧溶剤中に注下再沈する。得られた結晶をアセトンに溶解しジエチルエーテル中に再沈する操作を数回行うことにより目的とするスルホニウム塩化

合物(一般式(1))が得られる。

【0036】このようにして得られた新規化合物は、既知の光酸発生剤(クリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す))と比較した場合、180nm～220nmの遠紫外領域の光吸収が少ないことを確認した(表4参照)。

【0037】また本発明のスルホニウム塩化合物を光酸発生剤としたレジストは、従来のアルキルスルホニウム塩化合物であるβ-オキシシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等にくらべ高感度でパターンニングが可能であることを確認した(表5参照)。

【0038】KrFエキシマレーザリソグラフィ用開発された光酸発生剤(クリベロらの上記文献記載のTPS)は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するためArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分として使用する場合、レジストの透明性が著しく低下するために、解像度が低下する、あるいはパターンの裾をひく等形状が悪くなる。このTPSと比較した場合、本発明のスルホニウム塩化合物はいずれも220nmの遠紫外領域の光吸収が非常に少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分として使用できることが明らかである。

【0039】表4にその一例を示したが、193.4nmのArFエキシマレーザ光に対するモル吸収係数を調査したところ、本発明のスルホニウム塩は従来品の1/10以下の吸収係数であった。

【0040】本発明のフォトレジスト組成物の基本的な構成成分(構成要素)は、ポジ型の化学増幅型レジストは(1)光酸発生剤、(2)酸分解性基を有するベース樹脂及び(3)溶媒の、少なくとも3種類の物質から構成される。

【0041】ネガ型の化学増幅型レジストは2種類に大別され、(1)光酸発生剤、(2)架橋剤と反応するベース樹脂、(3)架橋剤及び(4)溶媒、の少なくとも4種類の物質から構成されるもの、又は、(1)光酸発生剤、(2)架橋性基を有するベース樹脂、(3)溶媒、の少なくとも3種類の物質から構成されるものがある。

【0042】以下に、本発明のフォトレジスト組成物の各構成成分について記していく。

【0043】まず、光酸発生剤として用いられる本発明のスルホニウム塩化合物は、単独でも、2種類以上を混合して用いても構わない。

【0044】本発明におけるフォトレジスト組成物の全固形分に対する、本発明のアルキルスルホニウム塩化合物の含有率は、それ自身を含む全固形分100重量部に対して通常0.1から40重量部で本発明の効果を確認できる。より好ましくは、0.5重量部～30重量部の

範囲である。0.5重量部以上であれば、露光光に対して十分な感度でパターン形成を行なうことが可能である。また、30重量部以下であれば、レジストをより均一な膜厚で塗布することが可能であり、現像後には残さ(スカム)が発生することも少ない。最も好適には、本発明のアルキルスルホニウム塩化合物は1~25重量部の範囲で用いることが望ましい。

【0045】また本発明のポジ型フォトレジスト組成物においては、用いるベース樹脂には、露光波長は具体的には220nm以下の遠紫外から真空紫外の領域の光に対して高透明であり、かつ酸的作用によりアルカリ現像液に可溶化する樹脂を適当に設定して用いることができ *

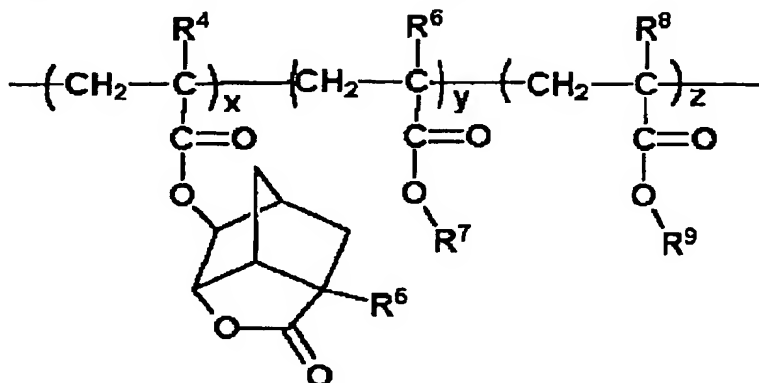
＊。なお、フォトレジスト組成物中に含まれる溶媒を除く全固形成分100重量部中、ベース樹脂の含有率は通常60~99.8重量部、好ましくは、75~99重量部であることが望ましい。

【0046】本発明のポジ型フォトレジスト組成物に好ましく用いられる樹脂の一例として、下記の(8)~(11)に示した樹脂を挙げることができる。

【0047】例えば、特願平10-188853号公報に記載される下記一般式(8)の樹脂を用いることが可能である。

【0048】

【化9】

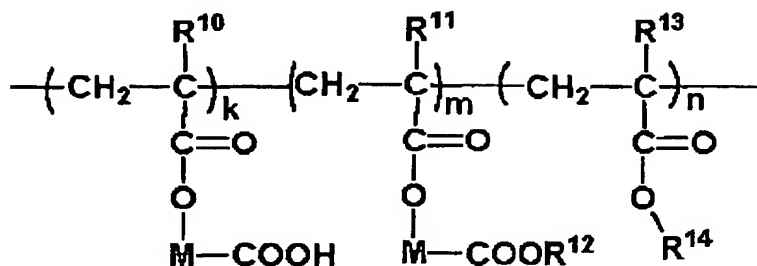


(8) (上式において、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は水素原子またはメチル基、 R^7 は酸により分解する基または酸により分解する基を有する炭素数7~13の橋かけ環式炭化水素基、 R^9 は水素原子、炭素数1~12の炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の橋かけ環式炭化水素基を表す。また、 x 、 y 、 z はそれぞれ $x + y + z = 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 30$

※1を満たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である。また、特許第2856116号公報に記載される一般式(9)の樹脂が本発明のポジ型フォトレジスト組成物に用いられる。

【0049】

【化10】



(9) (上式において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} は水素原子またはメチル基、 M は炭素数7~13の橋かけ環式炭化水素基を有する基、 R^{12} は酸により分解する基、 R^{14} は水素原子、炭素数1~12の炭化水素基を表す。また、 k 、 m 、 n はそれぞれ $k + m + n = 1$ 、 $0 < k < 1$ 、 $0 < m < 1$ 、 $0 \leq n < 1$ を満たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である)

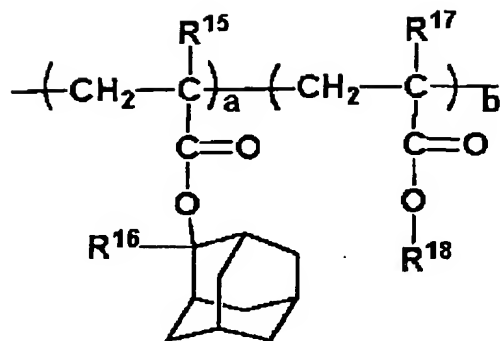
また、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 10巻、4号、545~550頁(1997年)に記載される下記一般式(10)の樹

脂が本発明のポジ型フォトレジスト組成物のベース樹脂として用いられる。

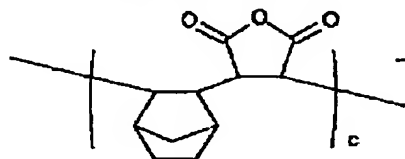
【0050】

【化11】

11



(10) (上式において、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は水素原子またはメチル基、 R^{18} はラクトン構造を有する基を表 *

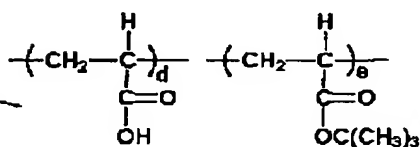


12

*す。また、 a 、 b はそれぞれ $a+b=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ 、を満たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である)
また、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 10巻、3号、511~520頁(1997年)に記載される一般式(11)の樹脂が、本発明のポジ型フォトレジスト組成物のベース樹脂として用いられる。

10 【0051】

【化12】



(11) (上式において、 c 、 d 、 e はそれぞれ $c+d+e=1$ 、 $0\leq c<1$ 、 $0<d<1$ 、 $0<e<1$ 、を満たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である。)

本発明のネガ型フォトレジストのベース樹脂の一例を一般式(12)、(13)に示す。

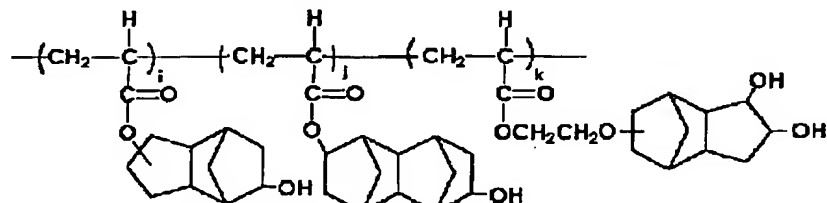
【0052】一般式(12)の化合物はジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) ※

※y) 12巻、3号、487~492頁(1999年)に記載されたものであり、ネガ型フォトレジストのベース樹脂として好適である。

【0053】この物質は、分子中に架橋剤と反応しうる基を有しており、フォトレジスト組成物として用いる際には、架橋剤が必須である。

【0054】

【化13】



(12) (上式において、 i 、 j 、 k はそれぞれ $i+j+k=1$ 、 $0\leq i<1$ 、 $0<j<1$ 、 $0\leq k<1$ 、を満たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である。)

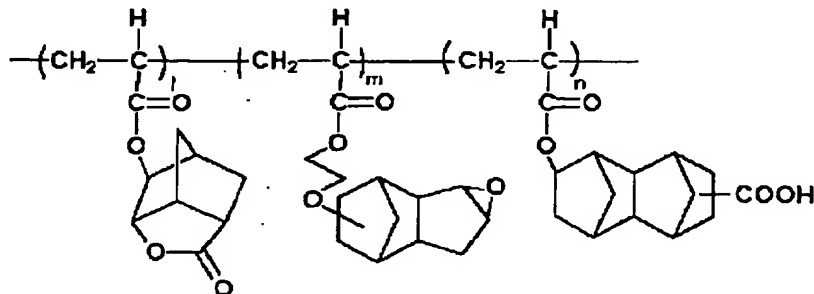
ならびに、下記一般式(13)で示される化合物も本発明のネガ型フォトレジスト組成物のベース樹脂として持★

★ちいられる。

【0055】この物質は、分子中に架橋性基を有しており、フォトレジスト組成物として用いる際には架橋剤の添加は必要でない。

【0056】

【化14】



(13) (上式において、 l 、 m 、 n はそれぞれ、 $l+m+n=1$ 、 $0\leq l<1$ 、 $0<m<1$ 、 $0<n<1$ を満

たす任意の数である。また、重合体の重量平均分子量は2000~200000である)

なお、上記の高透明性と酸触媒に対する反応性を有する限り、ここに示したベース樹脂以外のものもネガ型フォトレジスト組成物用ベース樹脂として好適に用いることができる。

【0057】また、ネガ型フォトレジスト組成物でベース樹脂に架橋性基を有さないものには、露光部において樹脂を架橋し不溶化させるために架橋剤を添加する必要がある。好ましい架橋剤としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(メトキシメチル) 4, 5-ビス(メトキシメチル)エチレンウレア、1, 3-ビス(メトキシメチル)ウレア等のユリア・メラミン系架橋剤、他官能エポキシ化合物が挙げられる。好適な架橋剤は、これらに例示するものに限定されるものではない。また、一種を単独で添加してもよく、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

【0058】また、ベース樹脂の架橋性基の有無に係わらず、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3, 4, 8(9)-トリヒドロキシトリシクロデカン等の多価アルコール等の架橋密度の向上に効果がある物質(以下、架橋促進剤と言う。)を添加しても良い。

【0059】本発明のフォトレジスト組成物に用いる溶剤として好ましいものは、ベース樹脂と本発明のスルホニウム塩化合物等からなるフォトレジスト組成物成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法で均一に基板上に塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。

【0060】具体的には、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0061】また前記フォトレジスト組成物の必須の構成成分の他にも必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0062】また、本発明のパターン形成法を用いる場合の現像液としては、本発明で使用するベース樹脂の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ水溶液あるいはその有機溶媒との混合物を選択すれば良い。

【0063】この際、必要に応じて現像液に界面活性剤など他の成分を添加しても構わない。使用される有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキッド、テトラエチルアンモニウムヒドロキッド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキッド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキッド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキッドなどの有機アンモニウム塩などを含む溶液、水溶液が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

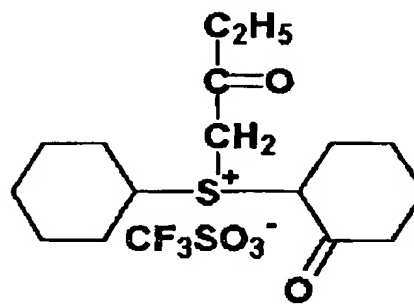
【0064】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

(実施例1) シクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)(2-オキソブチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートの合成

【0065】

【化15】



(14) 以下の合成操作はイエローランプ下で実施した。

【0066】ジムロート冷却管付き200mlなす型フラスコにてシクロヘキシルメルカプタン10.9gをエタノール100mlに溶解し、そこへ水酸化ナトリウム3.93gを加えて還流加熱させた。水酸化ナトリウムがすべて溶解したら放冷し、そこへ2-クロロシクロヘキサノン12.5gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、反応混合物を冷水100mlに注いだ。有機層をジエチルエーテル200mlで抽出し、さらに塩化ナトリ

ウム水溶液、水の順で水洗した。これを硫酸マグネシウムで一晩乾燥後、ジエチルエーテルをエバポレーターにより減圧留去した。残渣を減圧蒸留することによりシクロヘキシルメルカプト-2-シクヘキサノン12gを得た (b. p. 124-125°C/5mmHg, 収率60%)。

【0067】このようにして得られたシクロヘキシルメルカプト-2-シクヘキサノン1.5gを300mlの3つ口フラスコにてニトロメタン20mlに溶解し、プロモプタノン1.2gを滴下した。室温で1日間静置した後、トリフルオロメタンスルホン酸銀1.82gのニトロメタン溶液を滴下し、3時間攪拌した。析出した臭化銀ををろ別し、ろ液をエバポレーターにより約10mlまで濃縮した。濃縮液をジエチルエーテルに注ぐこと*

	C	H	S
実測値 (質量%)	47.21	6.29	14.82
理論値 (質量%)	47.11	6.53	14.88

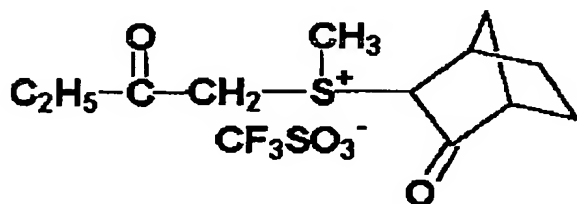
但し、理論値は $C_{17}H_{27}F_3O_5S_2$ (MW432.12) に対する計算値

但し、理論値は $C_{17}H_{27}F_3O_5S_2$ (MW432.12) に対する計算値

(実施例2) シクロヘキシル (β -オキシノルボルニル) (2-オキシブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートの合成

【0070】

【化16】



(15) 以下の合成操作はイエローランプ下で実施した。

【0071】還流冷却管付き3つ口フラスコ (300ml用) 中で、3-クロロ-2-ノルボルナノン7.7gをエタノール50mlに溶解し、ここへメチルメルカプトナトリウム塩15%水溶液25mlを滴下した。滴下終了後、これを1時間還流加熱した。室温まで冷却後、反応混合物を水200mlに注下し、有機層をジエチルエーテルで抽出した。硫酸マグネシウムで一晩乾燥後、ジエチルエーテルを留去した。ヘキサノール：酢酸エチルの混合溶媒 (混合比2:1) にてカラム分離することによりメチルメルカプト- β -オキシノルボルナンを6.2※

	C	H	S
実測値 (質量%)	41.48	5.09	17.03
理論値 (質量%)	41.19	5.10	17.25

但し、理論値は $C_{13}H_{19}F_3O_5S_2$ (MW376.06) に対する計算値

但し、理論値は $C_{13}H_{19}F_3O_5S_2$ (MW376.06) に対する計算値

*により再沈精製を行い、スルホニウム塩1.23gを得た (収率40.3%)。

【0068】得られたスルホニウム塩をIR (島津製作所製 IR470) のKBr錠剤法により調査したところ以下に示す結果が得られた。

IR (cm^{-1}): 3020, 2940 (ν_{C-H}), 1746 ($\nu_{C=O}$), 1710 ($\nu_{C=O}$), 1420 (ν_{C-H}), 1260 (ν_{C-F}), 1160, 1032 (ν_{SO_3})

さらに、柳本製作所製CHNコーダー MT-3により元素分析を行なったところ表1の結果が得られた。

【0069】

【表1】

20※gを得た。

【0072】次にナス型フラスコ (300ml用) 中で、メチルメルカプト- β -オキシノルボルナン2.0g (0.0093mol) をニトロメタン15mlに溶解し、テフロン製攪拌子/マグネチックスターラーで攪拌した。プロモプタノン13.2g (0.093mol) を滴下ロートを用い加え、滴下後室温で3時間攪拌した。次にトリフルオロメタンスルホン酸銀2.39g (0.0093mol) をニトロメタン100mlに溶解したものを滴下ロートを用い徐々に滴下した。3時間攪拌後、析出した臭化銀を濾別し、ニトロメタンをエバポレーターにて減圧留去した。残渣をジエチルエーテルにて数回洗浄した後、約10mlのアセトンに溶解しエーテル中に再沈する操作を3回繰り返すことにより白色結晶を1.28g得た (収率36%)。

【0073】実施例1と同様の装置により赤外吸収スペクトルの測定を行なった。

IR (KBr錠剤, cm^{-1}): 3020, 2940 (ν_{C-H}), 1762 ($\nu_{C=O}$), 1710 ($\nu_{C=O}$), 1420 (ν_{C-H}), 1260 (ν_{C-F}), 1160, 1032 (ν_{SO_3})

さらに、柳本製作所製CHNコーダー MT-3により元素分析を行なったところ表2の結果が得られた。

【0074】

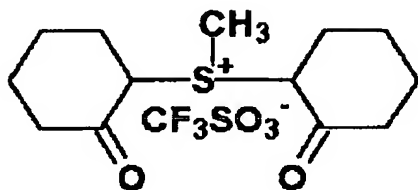
【表2】

17

(実施例3) ジオキソシクロヘキシル(メチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートの合成

【0075】

【化17】



(16) 3つ口フラスコ(300ml用)中で、2-クロシクロヘキサノン7.1gをエタノール50mlに溶解し、ここメチルメルカプトナトリウム塩の15%水溶液を25ml滴下した。3時間攪拌後、反応混合物を水200mlに溶解した。有機層をジエチルエーテルで抽出した。硫酸マグネシウムで1晩乾燥後、ジエチルエーテルを留去し、さらに減圧蒸留を行うことによりメチルメルカプトノルボルナノン6gを得た(b.p. 47℃/0.3mmHg)。

【0076】次にナス型フラスコ(300ml用)中で、メチルメルカプトメルカプトノルボルナノン2.0*

18

*g(0.01515mol)をニトロメタン15mlに溶解し、テフロン製攪拌子/マグネチックスターラーで攪拌した。プロシクロヘキサノン13.2g(0.0093mol)を滴下ロータを用い加え、滴下後室温で3時間攪拌した。次にトリフルオロメタンスルホン酸銀3.9g(0.0093mol)をニトロメタン200mlに溶解したものを滴下ロータを用い徐々に滴下した。3時間攪拌後、析出した臭化銀を濾別し、ニトロメタン溶液を20mlまで濃縮した。析出した結晶をジエチルエーテルで数回洗浄した後、残渣をアセトンに溶解しエーテル中に再沈する操作を3回繰り返すことにより白色結晶を0.8g得た(収率21.9%)。

【0077】実施例1と同様の方法により赤外吸収スペクトルの測定を行なった。

IR (cm⁻¹): 3020, 2940 (ν_{C-H}), 1740 (ν_{C=O}), 1420 (ν_{C-H}), 1260 (ν_{C-F}), 1160, 1032 (ν_{SO3})

さらに、柳本製作所製CHNコーダーMT-3により元素分析を行なったところ表3の結果が得られた。

【0078】

【表3】

	C	H	S
実測値(質量%)	43.07	5.42	16.42
理論値(質量%)	43.00	5.49	16.60

但し、理論値はC₁₄H₂₁F₃O₅S₂(MW390.43)に対する計算値

(実施例4) アルキルスルホニウム塩の吸光係数の測定
実施例1、実施例2で得られたスルホニウム塩およびトリフェニルスルホニウムスルホナート(みどり化学

(株)製TPS105)3.1mgをそれぞれアセトニトリル25mlに溶解し、その溶液の紫外吸収スペクトルを紫外可視分光光度計(島津製作所UV-365)を用いて測定した。193.4nm(ArFエキシマレーザ※

※ザ光)に対するモル吸収係数を表4に示す。測定の結果、実施例1~3で得られたスルホニウム塩化合物はトリフェニルスルホニウムスルホナート(TPS)に比べ、ArF光に対する吸収が小さく、透明性にすぐれていた。

【0079】

【表4】

波長193.4nmの紫外光に対するモル吸収係数(1・mol⁻¹・cm⁻¹)

用いた光酸発生剤	モル吸収係数
実施例1	3280
実施例2	4200
実施例3	3681
トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタネート(TPS)	54230

(実施例5) ArFエキシマレーザを用いた露光実験
本発明のポジ型フォトレジスト組成物を用いたArFエキシマレーザ密着露光実験

以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) 下記の構造のベース樹脂を合成した。: 2.91g

このベース樹脂は、以下のモノマーを用いて溶液中で通常のラジカル重合を行なうことで合成される。

【0080】モノマーとしては、

■tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanylacrylate(以下TCD Aと言う。)として日立化成製のFA-513Aを1

0.315g(0.05mol)、

■methacrylic acid(以下、MAAと言う。)として、和光純薬工業社製のものを1.7218g(0.02mol)、

■2-tetrahydropyranylmethacrylate(以下、THPMAと言う。)はジャーナルオブバキュームサイエンスアンドテクノロジー、B9巻、3348頁(1991年)

(J. Vac. Sci. Technol., B9, 3348 (1991))及び、ケミストリーオブマテリアルズ第3巻、1031頁(1991年)(Chem. Mater., 3, 1031 (1991))に記載の方法に従って合成したものを5.1013g(0.03mol)をモノマーとして用いた。次に、3種のモノマーをアルゴンガスを

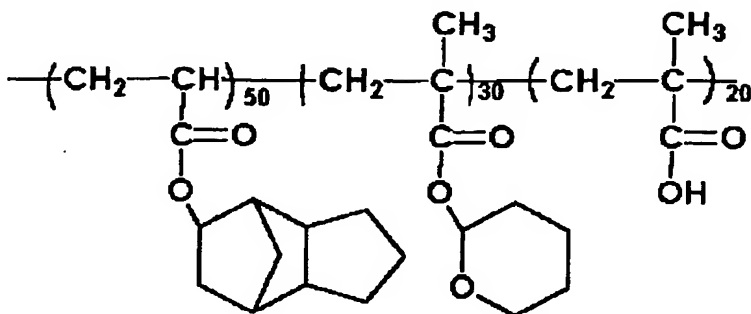
還流する雰囲気下で、乾燥THF 80ml中に攪拌しながら溶解した。続いて、この溶液中に、2,2'-azobis(isobutyronitrile)を0.656g (4mmol) 溶解したTHF溶液を30mlを混合した。

【0081】この後に、溶液を60～70℃で約1時間放置した。次に、反応溶液が室温まで冷却したところで、1lのn-hexaneに反応溶液を添加し、白色固体を得*

*た。この固体の組成を¹H-NMRで決定したところ、TCDA:THPMA:MAA=50:30:20であることが明らかとなった。本願発明のフォトレジスト組成物を作成するために、このようにして得られたベース樹脂2.91gを用いた。

【0082】

【化18】



(17) (b) シクロヘキシル (2-オキシシクロヘキシル) (2-オキソブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 実施例1の化合物) 0.09g

(c) 乳酸エチル (溶媒): 15.00g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いろ過し、レジストを調製した。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピコート塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚0.4μmの薄膜を形成した。次に、石英板上にCrでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま100℃、60秒間ホットプレート上でPEBを行ない、液温23℃のアルカリ現像液(0.05質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが15mJ※

※ J/cm²のとき0.20μmラインアンドスペースの解像性が得られた。

(実施例6) ArFエキシマレーザを用いた露光実験
実施例6と同様にして、但しシクロヘキシル (2-オキシシクロヘキシル) (2-オキソブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートに代え、実施例に記した幾つかの光酸発生剤を用いポジ型フォトレジスト組成物を調整し、これらレジストを用い密着露光を行った。

【0083】その解像度、感度を表5にまとめた。その結果、実施例2で得られたスルホニウム塩を用いたレジスト本発明のスルホニウム塩化合物を用いたレジスト、および実施例3で得られたスルホニウム塩を用いたレジストは、TPSを用いたレジストに比べ解像性が高く、またβ-オキシシクロヘキシルメチル (2-ノルボルニル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートを用いたレジストに比べ高感度であった。

【0084】

【表5】

用いた光酸発生剤	解像度 (μmL/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例2	0.20	12
実施例3	0.18	16
TPS	0.25	7
A	0.2	35

但し、Aとはβ-オキシシクロヘキシルメチル (2-ノルボルニル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナートである。

(実施例7) ArFエキシマレーザを用いた露光実験
本発明によるフォトレジスト組成物を用いたArFエキシマレーザ密着露光実験

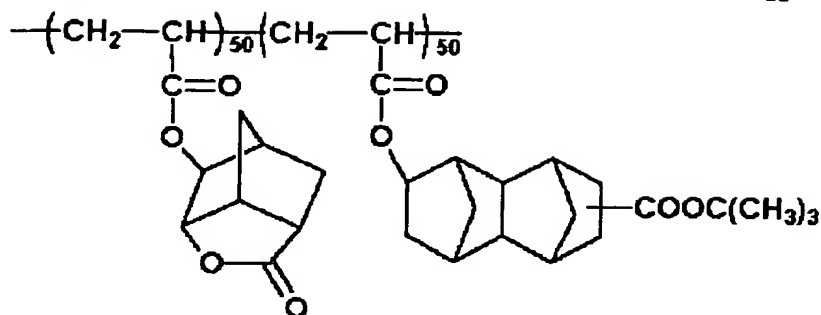
以下の実験はイエローランプ下にておこなった。下記の

組成からなるポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

(a) 下記の構造ベース樹脂: 2.91g

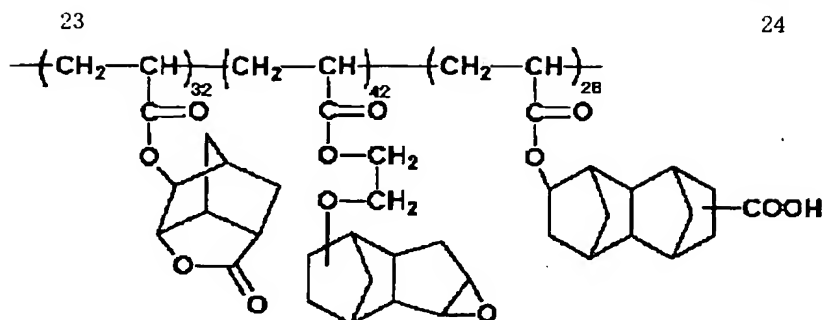
【0085】

【化19】



上記混合物を $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用いてろ過し、フォトレジストを調製した。4インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピスコート塗布し、 100°C 、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。次に、石英板上にCrでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 100°C 、60秒間ホットプレート上でバークし、液温 23°C のアルカリ現像液（2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシイド水溶液）で60秒間現像、引き続き60秒間純水でリ

【化20】



(19)
 (b) シクロヘキシル (2-オキソシクロヘキシル)
 (2-オキソブチル) スルホニウム トリフルオロメタ
 ンスルホナート (光酸発生剤: 実施例 1 の化合物) :
 0.09 g
 (c) 架橋促進剤 (2,3-ジヒドロキシー-5-ヒドロ
 キシメチルノルボルナン) : 0.45 g
 (d) 乳酸エチル (溶媒) : 11.5 g
 上記混合物を 0.2 μm のテフロンフィルターを用いて
 ろ過し、レジストを調製した。4 インチシリコン基板上
 に上記レジストをスピンコート塗布し、110℃、60 20
 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が
 0.4 μm の薄膜を形成した。次に、窒素でパージした
 簡易露光実験機中に成膜したウェハを静置し、石英板
 上に Cr でパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着
 させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照
 射した。その後すぐさま 130℃、60 秒間ホットプレ*

10*ート上でベークし、液温 23℃ の 2.38 質量% のテト
 ラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で 60 秒
 間現像、引き続き 60 秒間純水でリンス処理をそれぞれ
 おこなった。この結果、レジスト膜の未露光部分のみが
 現像液に溶解除去され、ネガ型のパターンが得られた。
 この実験において露光エネルギーが 4 mJ / cm² のと
 き 0.18 μm のラインの解像性が得られた。

【0090】

【発明の効果】本発明で提案したスルホニウム塩化合物
 は波長が 130nm 以上 220nm 以下の遠紫外線に対し高い透明
 性を有しかつ高感度である。本発明のスルホニウム塩化
 合物を光酸発生剤としてフォトリソ組成物中に含有
 させることで、非常に優れた解像性でレジストパターン
 の形成を行なうことが可能となった。本発明のスルホニ
 ウム塩化合物は ArF エキシマレーザ光及 F₂ エキシマレ
 ーザ光等の短波長な遠紫外線が用いられる次世代の半導
 体製造プロセスに多大な貢献をする。

フロントページの続き

(72) 発明者 中野 嘉一郎
 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
 式会社内

(72) 発明者 長谷川 悦雄
 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
 式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08
 AD01 AD03 BE07 BE10 BG00
 CA48 CB41 CC17
 4H006 AA01 AB76 TN40